

NOVÉ POZNATKY O STRUKTUŘE SLITINY AlSi12CuMgNi (AA 4032)

Š.MICHNA¹, P. MAJRICH²

ÚVOD

Slitina AlSi12CuMgNi patří do skupiny slévárenských slitin na bázi Al – Si, která má složení v oblasti eutektického bodu (11,3 %). Jedná se tedy o eutektický silumin a slitiny na bázi Al – Si patří k nejstarším a v současné době vzhledem ke svým vlastnostem i k nejrozšířenějším hliníkovým slévárenským slitinám. Jejich využití je především v oblasti dopravních prostředků, kde první místo zaujímá automobilový průmysl, kde se z dané slitiny vyrábí např. písty spalovacích motorů. V posledním období se původem slévárenská slitina dostala i do výrobního programu slitin pro tváření a vyrábí se například tyče pro další využití v automobilovém průmyslu. Z hlediska chemického složení se jedná o složitou polykomponentní soustavu s 5 základními prvky (Al, Si, Cu, Mg, Ni) a dalšími nečistotami, kde hlavně Fe, Mn, Ti a Zn mohou mít vliv na tvorbu různých intermetalických sloučenin. Cílem této práce bylo proto identifikovat jednotlivé strukturální složky u této mnohosložkové slitiny pomocí barevné metalografie, provést jejich chemické složení pomocí EDX analýz a porovnat je s teoretickými poznatky o výskytu intermetalických sloučenin u dané slitiny. Dále provést různé tepelné zpracování s cílem dosažení co nejlepších mechanických vlastností a největší obrobitelnosti.

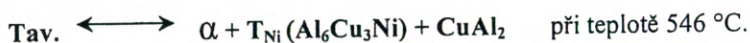


**Píst spalovacího motoru určený
pro benzínový motor.
Průměr pístu – 76 mm.**

¹ doc. Ing. Štefan Michna, Ph.D. – Fakulta výrobních technologií a managementu, Univerzity J.E.Purkyně v Ústí nad Labem, Katedra technologií a materiálového inženýrství
² Ing. Petr Majrich – Fakulta výrobních technologií a managementu, Univerzity J.E.Purkyně v Ústí nad Labem, Katedra technologií a materiálového inženýrství

TEORETICKÝ ROZBOR VÝSKYTU JEDNOTLIVÝCH INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN U SLITINY ALSI12CUMGNI

Dle teoretických poznatků uvedených v [1] jsou u slitiny AlSi12CuMgNi (AA 4032) v rovnovážném stavu v matici α fáze přítomné tyto intermetalické sloučeniny: Al_5SiFe , $Al_8Si_6Mg_3Fe$, $W(Al_4CuMg_5Si_4)$, $T_{Ni}(Al_6Cu_3Ni)$, $\epsilon(NiAl_3)$, $\delta(Al_3Ni_2)$ a $CuAl_2$. Ve fázi $\delta(Al_3Ni_2)$ se rozpouští Cu. Protože v této technické slitině se nachází jako nečistota také Fe dochází i ke vzniku intermetalické fáze Al_7Cu_2Fe , která při teplotě 530 °C je schopna rozpustit do 6,8 % Ni. V ternárním systému Al – Cu – Ni dochází k následující eutektické reakci s vytvořením ternárního eutektika:



Z hlediska posouzení výsledků EDX analýz a s přihlédnutím na strukturu získanou barevným leptáním je důležité poznat chemické složení přítomných strukturálních složek této slitiny, tak jak jsou uvedeny v teorii. V následující tabulce č. 1 je to přehledně uvedené.

Tabulka č. 1: Chemické složení přítomných strukturálních složek u slitiny AlSi12CuMgNi podle literárních zdrojů.

Intermetalická sloučenina / prvek	Hmotnostní % jednotlivých prvků						
	Al	Si	Fe	Mg	Cu	Ni	Zn
Al_5SiFe	61,7	12,8	25,5	-	-	-	-
$Al_8Si_6Mg_3Fe$	42,1	32,8	10,9	14,2	-	-	-
$W(Al_4CuMg_5Si_4)$	26,7	27,6	-	30,0	15,7	-	-
$T_{Ni}(Al_6Cu_3Ni)$	39,4	-	-	-	46,3	14,3	-
$\epsilon(NiAl_3)$	58,0	-	-	-	-	42,0	-
$\delta(Al_3Ni_2)$	40,9	-	-	-	-	59,1	-
Al_7Cu_2Fe	50,8	-	15,0	-	34,2	-	-
$CuAl_2$	46,0	-	-	-	54,0	-	-

Prezentované známé literární poznatky jsou staršího data, kdy ještě EDX analýzy nebyly realizované pro určení fázové stavby slitin. Analyzovaná polykomponentní slitina představuje systém s 5 základními prvky (Al, Si, Cu, Mg, Ni) a dalšími nečistotami (Fe, Mn, Ti, Zn). Písemné informace o stavbě takového strukturálního systému nejsou k dispozici. Proto zjištěné výsledky je možné považovat za průkopnické z hlediska identifikace jednotlivých strukturálních složek s použitím jak barevné metalografie, tak i EDX analýz.

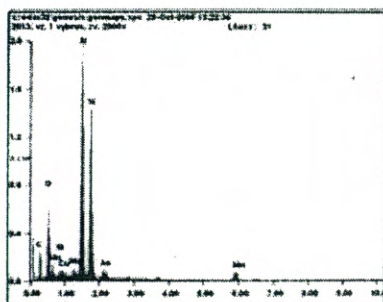
BAREVNÁ IDENTIFIKACE A EDX ANALÝZY JEDNOTLIVÝCH INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN U SLITINY ALSI12CUMGNI

Pro identifikaci jednotlivých strukturálních složek u slitiny AlSi12CuMgNi byl použit materiál s následujícím chemickým složením: Si – 11,92 %, Cu – 0,991 %, Mg – 1,055 %, Ni – 0,736 %, Fe – 0,21 %, Mn – 0,039 %, Zn – 0,01 %, Ti – 0,014 %, Pb – 0,0129 %, Cr – 0,003 %, Bi – 0,007 %, zbytek Al. Vzorky pro barevnou identifikaci byly mechanicky broušeny a leštěny s leptáním v 10 % H_3PO_4 po dobu 5 minut. Následovalo barevné leptání v roztoku 8 g $KMnO_4$ + 2 g NaOH po dobu cca 30 sekund. Takto připravené vzorky byly pozorovány v polarizovaném světle, byly zadokumentované jednotlivé strukturální složky a následně provedené EDX analýzy.

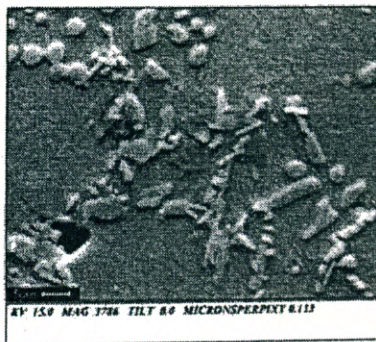
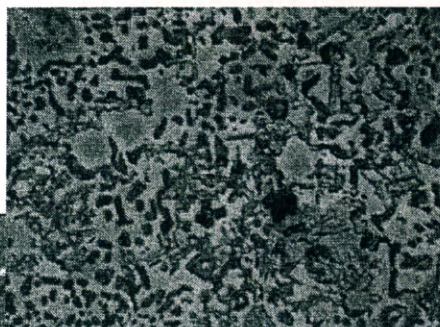
Jednotlivé strukturální složky, které se při barevné metalografii různě barevně projevovaly, byli z důvodu jejich přesné identifikace v SEM mikroskopu ohraničeny pomocí vpichu mikrotvrdoměrem. Pro identifikaci chemického složení, jakož i pro získání potřebného kontaktu v EDX analyzátoru, byly všechny vzorky napařené Au. Z každé v dalším uvedené oblasti bylo realizováno 10 EDX analýz a reprezentativní výsledky jsou uvedeny u každé jednotlivé strukturální složky v tabulce.

- a. **Kostrovité útvary** – jedná se o rozvětvené kostrovité útvary intermetalických sloučenin světle modrého zbarvení.

Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že kostrovité útvary představuje intermetalická fáze Al_7Si_7Mn s malým obsahem prvků Ni, Mg a Cu. Překvapující je obsah Mn v této intermetalické fázi, kterého je ve slitině jen 0,039 % a je proto předpoklad, že se kumuluje při tvorbě této intermetalické fáze.



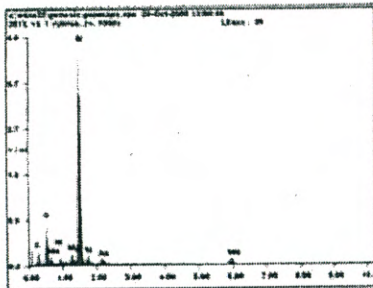
Element	Wt%	At%
NiL	03.10	01.59
CuL	01.94	00.92
MgK	01.09	01.35
AlK	40.10	44.67
SiK	42.17	45.13
MnK	11.60	06.35



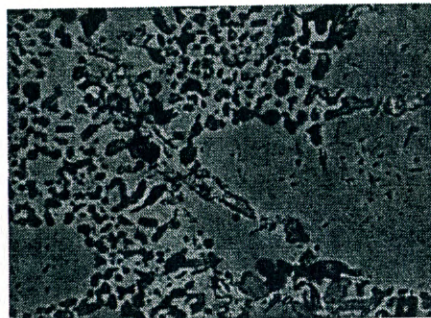
Kostrovité útvary světlého modrého zbarvení intermetalických sloučenin po barevném leptání .
Zv. 500x

- b. **Černé částice** – jedná se o nepravidelné částice černého zbarvení různé velikosti cca 5 – 20 μm

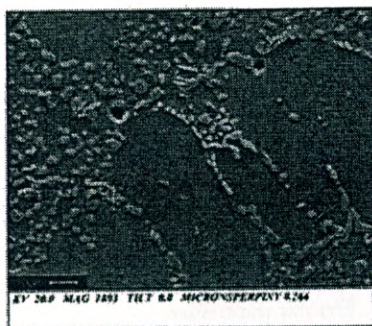
Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že černé nepravidelné částice představují intermetalickou fázi $Al_{12}MnSiMg$ dotovanou malým množstvím Ni.



Element	Wt%	At%
NiL	02.55	01.27
MgK	03.47	04.18
AlK	75.67	82.18
SiK	05.10	05.33
MnK	13.21	07.04

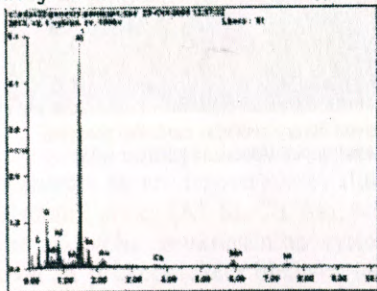


Černé částice nepravidelného tvaru po barevném leptání .
Zv. 500x

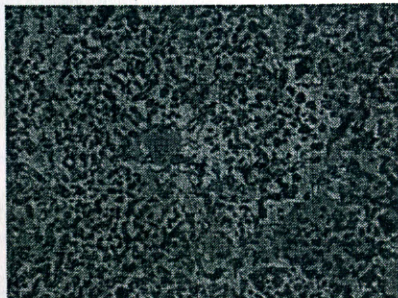


c. **Tmavomodré částice** – jedná se o nepravidelné částice tmavomodrého zbarvení různé velikosti cca 5 – 30 μm .

Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že tmavomodré nepravidelné částice představují intermetalickou fázi $\text{Al}_{10}\text{SiNiMn}$ dotovanou malým množstvím Mg a Cu.



Element	Wt%	At%
MgK	01.01	01.30
AlK	64.37	74.77
SiK	08.08	09.02
CaK	01.22	00.95
MnK	12.03	06.86
NiK	13.29	07.09

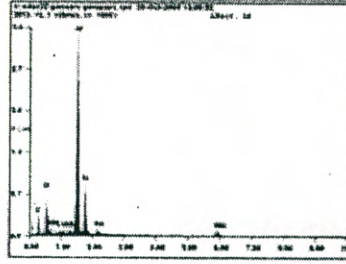


Tmavomodré a světlomodré částice nepravidelného tvaru po barevném leptání .

Zv. 500x



d. Světlo modré částice – jedná se o nepravidelné částice světlo modrého zbarvení různé velikosti cca 5 – 30 μm . Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že světlo modré nepravidelné částice představuje intermetalickou fázi $\text{Al}_5\text{Si}_2\text{Mn}$ dotovanou malým množstvím Mg a Cu. Porovnáním tmavomodré a světlo modré intermetalické fáze zjistíme, že pro tmavomodré fáze je charakteristický vysoký obsah Ni (13,29 %) a u světlo modré částice nebyl tento prvek přítomen.

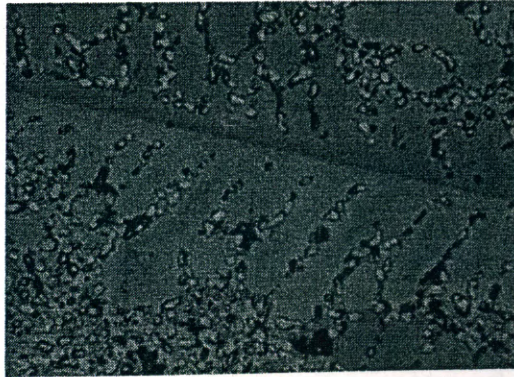


Element	Wt%	At%
CuL	02.21	01.02
MgK	01.01	01.21
AlK	60.69	65.74
SiK	25.21	26.24
MnK	10.88	05.79



Tmavomodré a světlo modré částice nepravidelného tvaru po barevném leptání.

e Polykomponentní eutektikum – nepravidelné modré částice Si o velikosti 5 – 15 μm rozložené v tuhém roztoku α .

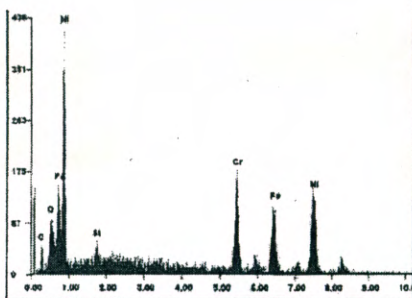


Polykomponentní eutektikum po barevném leptání. Zv. 500x

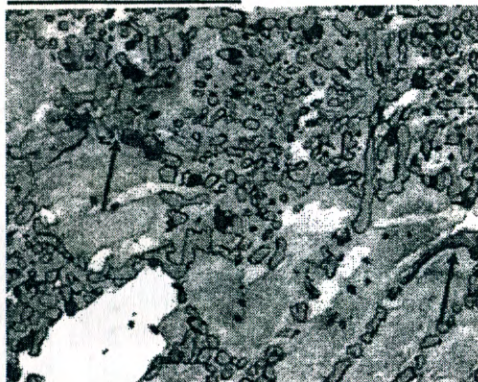
Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že modré nepravidelné částice rozložené v eutektiku představují intermetalickou fázi $\text{Al}_{11}\text{Si}_8\text{Mn}$ dotovanou malým množstvím Mg a Cu.

f. světle zelené nepravidelné částice o velikosti 5 – 25 μm nepravidelně rozložené v eutektiku

Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že světle zelené nepravidelné částice rozložené nepravidelně v eutektiku představují intermetalickou fázi Ni_2FeCr .



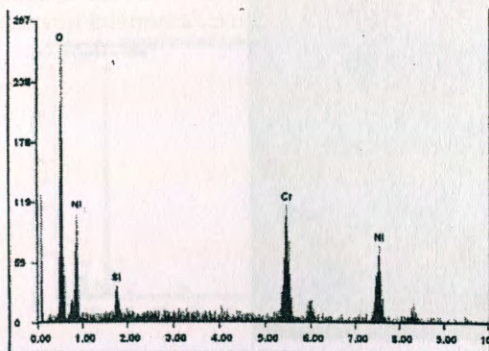
<i>CK</i>	06.75	23.75
<i>OK</i>	03.07	08.12
<i>SiK</i>	00.99	01.49
<i>CrK</i>	18.18	14.77
<i>FeK</i>	20.96	15.86
<i>NiK</i>	50.05	36.01



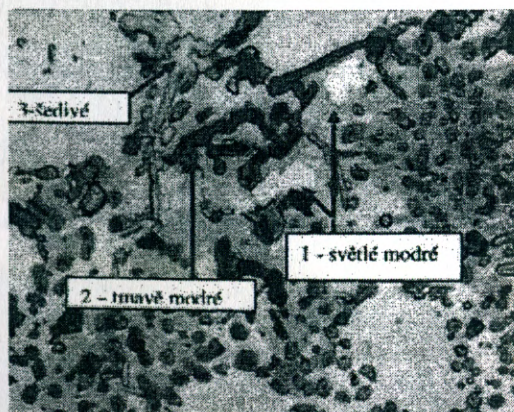
Identifikace světle zelených částic po barevném leptání. Zv. 500x

g. výrazné tmavé modré částice o velikosti 10 – 30 μm nepravidelně a velice ojediněle rozložené v eutektiku

Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že výrazné tmavé modré částice (č. 2) s velice ojedinělým výskytem v eutektiku představují oxid Cr_2O_3 znečištěný Ni. Šedé částice odpovídají intermetalické fázi Ni_2FeCr (č. 3) a světle modré odpovídají intermetalické fázi Ni_4Cr s obsahem Fe.



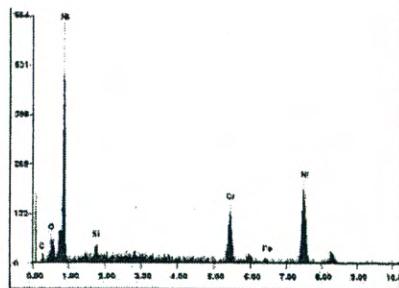
<i>OK</i>	16.33	40.03
<i>SiK</i>	02.22	03.09
<i>CrK</i>	28.63	21.59
<i>NiK</i>	52.82	35.28



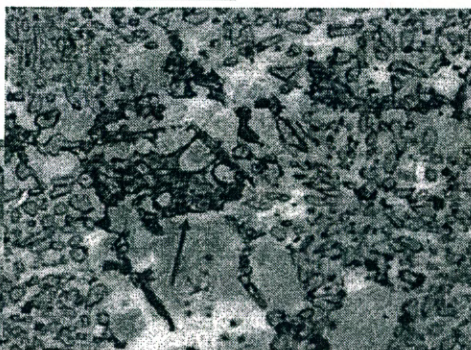
Identifikace výrazných tmavých modrých částic po barevném leptání. Zv. 500x

h. tmavé zelené nepravidelné částice různé velikosti s ojedinělým lokálním výskytem

Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich přepočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že tmavé zelené nepravidelné částice s ojedinělým lokálním výskytem představují intermetalickou fázi Ni_4Cr s obsahem Fe.



<i>CK</i>	03.68	14.41
<i>OK</i>	02.54	07.46
<i>SiK</i>	01.41	02.36
<i>CrK</i>	16.95	15.32
<i>FeK</i>	01.79	01.51
<i>NiK</i>	73.62	58.93



Identifikace tmavých zelených částic po barevném leptání.
Zv. 500x

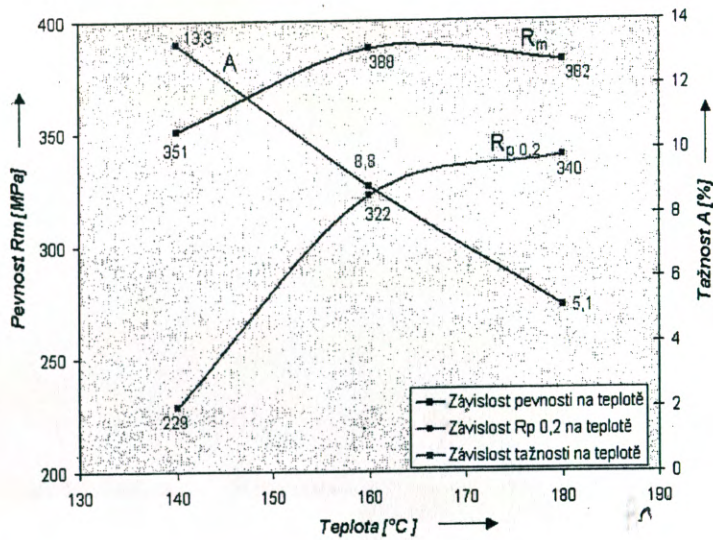
TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ A SUBSTRUKTURÁLNÍ ANALÝZY PO TEPELNÉM ZPRACOVÁNÍ

Tepelemu režimu byly podrobeny zkušební tyče o průměru 23 mm u slitiny EN AW 4032 – AlSi12CuMgNi. U všech tyčí byl proveden rozpouštěcí ohřev při teplotě 520 °C po dobu 20 minut. Následně bylo provedeno umělé stárnutí při teplotách 140 °C, 160 °C a 180 °C po dobu 10 hodin. Každý tepelný režim byl proveden u třech zkušebních tyčí. Výsledky mechanických zkoušek získaných tahovou zkouškou jsou pro jednotlivé teploty vytvrzování uvedeny v tabulce č. 2

Tabulka č. 3 – výsledky mechanických zkoušek

Teplota umělého stárnutí [°C] / počet hodin	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A [%]
140 / 10	352	230	13.1
	350	228	13.3
	350	228	13.4
160 / 10	387	320	8.7
	391	325	9.0
	385	321	8.8
180 / 10	384	342	5.1
	381	338	5.2
	381	339	5.1

Závislost R_m ; $R_{p0,2}$ a A na různé teplotě popouštění



Pozn: Teplota rozpouštěcího ohřevu 520 °C / 10min.

Cu + Mg – vytváří intermetalickou sloučeninu $CuMgAl_2$. Tato intermetalická fáze se podílí na zvýšení pevnostních vlastností po tepelném zpracování. Za přítomnosti Fe vzniká intermetalická fáze Cu_2FeAl_7 . Ta se nepodílí na zvyšování pevnostních vlastností. Z hlediska tepelného zpracování a vlivu na pevnostní vlastnosti je nejdůležitější intermetalická fáze Al_6Cu_3Ni označována jako T fáze, která vytváří precipitáty stabilní i při vyšších teplotách.

Substruktura byla analyzována metodou tenkých fólií elektronovým transmisním mikroskopem (TEM) při urychlovacím napětí 100 KV. Tenké fólie byly v poslední fázi přípravy ztenčeny elektrolyticky.

Vzorek 140/10

Jedná se o polygonizovanou dislokační substrukturu, kde síť dislokací se vyskytuje v oblasti shluků částic. Přítomnost Frank – Readovo zdroje je identifikována šipkou.



Vzorek 160/10

Jedná se o polygonizovanou dislokační substrukturu totožnou se vzorkem 140/10. Je zde patrná menší velikost tyčinkovitých částic a větší podíl menších částic



ZÁVĚR

Cílem této práce bylo provést identifikaci jednotlivých strukturálních složek u slévárenské slitiny $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$ vyrobené v reálných výrobních podmínkách a porovnat to s teoretickými poznatky uvedenými v literatuře [1]. Jedná se polykomponentní slitinu, která představuje složitý systém s 5 základními prvky (Al, Si, Cu, Mg, Ni) a dalšími nečistotami (Fe, Mn, Ti, Zn). Na základě publikovaných teoretických poznatků o uvedené slitině a na základě provedených prací je možné konstatovat následující důležité a nové poznatky o slitině $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$ vyrobené v reálných podmínkách:

- a) Presentované známé literární poznatky jsou staršího data, kdy ještě EDX analýzy nebyly realizovány pro určení fázové stavby slitin. Proto zjištěné výsledky je možné považovat za průkopnické z hlediska identifikace jednotlivých strukturálních složek s použitím jak barevné metalografie, tak i EDX analýz.
- b) Chemické složení přítomných strukturálních složek u slitiny $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$ podle literárních zdrojů uvedených v tabulce č. 1 neodpovídá skutečně identifikovaným intermetalickým fázám identifikovaných barevnou metalografií a zjištěných pomocí EDX analýz. Na základě získaného procentuálního obsahu jednotlivých prvků u EDX analýz a jejich propočtem na stechiometrický poměr je možné konstatovat, že byly identifikovány u slitiny $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$ následující intermetalické fáze: $\text{Al}_7\text{Si}_7\text{Mn}$, $\text{Al}_{12}\text{MnSiMg}$, $\text{Al}_{10}\text{SiNiMn}$, $\text{Al}_5\text{Si}_2\text{Mn}$, $\text{Al}_{11}\text{SiMn}$, Ni_2FeCr , Ni_4Cr a oxid Cr_2O_3 znečištěný Ni.
- c) Porovnáním tmavomodré a světle modré nepravidelné intermetalické fáze zjistíme, že pro tmavomodré fáze ($\text{Al}_{10}\text{SiNiMn}$) je charakteristický vysoký obsah Ni (13,29 %) a u světle modré intermetalické fáze ($\text{Al}_5\text{Si}_2\text{Mn}$) nebyl tento prvek přítomen.

- d) Velice překvapující je obsah Mn u jednotlivých intermetalických fází, kterého je ve slitině jen 0,039 % a je proto předpoklad, že se kumuluje při tvorbě těchto intermetalických fází.
- e) Překvapující je i složení částic v eutektiku, které by se mělo podle teoretických poznatků skládat z modifikovaných zrnitých částic Si s obsahem Al rozložených v tuhém roztoku α . Výsledky EDX analýz potvrzují, že se jedná o intermetalickou fázi $Al_{11}Si_8Mn$ dotovanou malým množstvím Mg a Cu.
- f) Světle zelené nepravidelné částice rozložené nepravidelně v eutektiku představují intermetalickou fázi Ni_2FeCr a tmavě zelené nepravidelné částice s ojedinělým lokálním výskytem představují intermetalickou fázi Ni_4Cr . U těchto fází se pravděpodobně kumuluje podstatná část obsahu Ni u této slitiny.
- g) Výrazné ohraničené tmavě modré částice (č. 2) s velice ojedinělým výskytem v eutektiku představují oxid Cr_2O_3 znečištěný Ni.
- h) Z hlediska tepelného zpracování a vlivu na pevnostní vlastnosti je nejdůležitější intermetalická fáze Al_6Cu_3Ni označována jako T fáze, která vytváří precipitáty stabilnější při vyšších teplotách. Z hlediska optimalizace tepelného zpracování s cílem dosažení, jak pevnosti, tak i tažnosti je nejvhodnější teplota 160 °C / 10 hod.

LITERATURA

- [1] MONDOLFO, L.F.: Aluminium Alloys, Structure and Properties, Butterworths, London 1979
- [2] MICHNA Š. – LUKÁČ I.: Barevný kontrast, struktury a vady u hliníku a jeho slitin, Delta Print Děčín 2003
- [3] MICHNA Š. – LUKÁČ I., Očenášek V., Kořený R., Drápala J., Schneider H., Miškuřová A. a kol.: Encyklopedie hliníku (vydal Adin s.r.o. Prešov 2005)
- [4] MICHNA Š. – LUKÁČ I.: Lepší vlastnosti tvářených slévárenských slitin na bázi Al-Si v porovnání s litým stavem. (4. mezinárodní konference Aluminium 2005, Děčín)
- [5] BAJCURA M. - MICHNA Š. – LUKÁČ I. : Nové poznatky o struktuře tvářené slitiny $AlSi_{12}CuMgNi$ (AA 4032), Archiwum odlewnictwa, Katowice 2006, Poland
- [6] LUKÁČ I. – MICHNA Š.: Colour Contrast, Structure and Defects in Aluminium and Aluminium Alloys. (Cambridge international science publishing, september 2001)